

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-174709

(43)Date of publication of application : 02.07.1999

(51)Int.Cl.

G03G 7/00

G03G 21/00

(21)Application number : 09-342639

(71)Applicant : MINOLTA CO LTD

(22)Date of filing : 12.12.1997

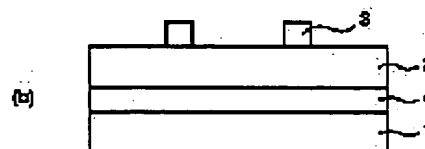
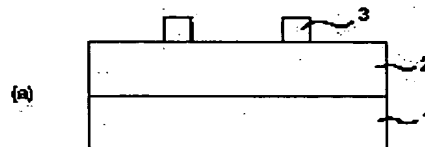
(72)Inventor : YOSHIE NAOKI

## (54) RECYCLABLE RECORDING MATERIAL AND ITS PRODUCTION

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To produce a recyclable recording material whose substrate is made of a resin, e.g. an OHP sheet.

SOLUTION: A crosslinkable resin soln. contg. a water-soluble resin and a hydrophilic isocyanate compd. is applied on a substrate layer 1 and the water-soluble resin is crosslinked with the isocyanate compd. by heating the applied soln. to form a water-swellable surface layer 2 on the substrate layer 1. The objective recording material with the substrate layer 1 and the water-swellable surface layer 2 is obt'd.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office



4 1 9 9 9 0 3 8 0 0 9 9 1 7 4 7 0 9

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-174709

(43) 公開日 平成11年(1999) 7月2日

(51) Int.Cl.<sup>8</sup>

G 0 3 G 7/00

識別記号

21/00

5 7 8

F I

G 0 3 G 7/00

21/00

B

Z

5 7 8

審査請求 未請求 請求項の数2 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号

特願平9-342639

(22) 出願日

平成9年(1997)12月12日

(71) 出願人 000006079

ミノルタ株式会社

大阪府大阪市中央区安土町二丁目3番13号

大阪国際ビル

(72) 発明者 吉江 直樹

大阪府大阪市中央区安土町二丁目3番13号

大阪国際ビル ミノルタ株式会社内

(74) 代理人 弁理士 青山 葆 (外2名)

(54) 【発明の名称】 リサイクル可能な被記録材およびその製法

(57) 【要約】

【課題】 OHPシート等の基材が樹脂製のリサイクル可能な被記録材、および該被記録材を製造する方法を提供すること。

【解決手段】 基材層、および水溶性の樹脂を親水性イソシアネート化合物で架橋させてなる水膨潤性の表層を備えた被記録材、および基材層上に水溶性の樹脂と親水性イソシアネートとを含む架橋性樹脂溶液を塗布する工程；塗布された架橋性樹脂溶液を加熱し、水溶性の樹脂をイソシアネート化合物で架橋させ水膨潤性の表層を形成する工程を含む被記録材の製造方法。

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 基材層、および水溶性の樹脂を親水性イソシアネート化合物で架橋させてなる水膨潤性の表層を備えた被記録材。

【請求項 2】 基材層上に水溶性の樹脂と親水性イソシアネートとを含む架橋性樹脂溶液を塗布する工程；塗布された架橋性樹脂溶液を加熱し、水溶性の樹脂をイソシアネート化合物で架橋させ水膨潤性の表層を形成する工程を含む被記録材の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は複写機やプリンタ等で画像形成することにより、被記録材へ付着した印字材料を被記録材から除去可能であり繰り返し再利用可能な被記録材に関する。特に本発明は水などの水性溶媒を用いたブラッシング法などの物理的摺擦力による除去手段に適している被記録材、およびその製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】今日、トナーを用いる電子写真複写（いわゆるコピー）技術が普及し、紙やOHPシート等の被記録材が多量に用いられている。

【0003】そのような被記録材上に印字あるいはコピーされた印字材料は容易に除去できるものではなく、またそのような技術も実用化されていないのでオフィスで多量に発生した印字物は不要になるとそのまま破棄されているのが実状である。

【0004】これでは環境保全、資源保護に好ましくないことは明らかである。そのため破棄対象の被記録材を再生あるいはリサイクルする技術が盛んに研究されている。例えば特開平 7-311523 号公報あるいは特開平 6-222604 号公報等においては、被記録材の表面に水により膨潤する膨潤層を形成しておき、この膨潤層を水で濡らして膨潤させることにより、被記録材に記録された画像を除去する方法が開示されている。そして、膨潤層として親水性樹脂を架橋させたものを用いることが開示されている。

【0005】上記公報には、親水性樹脂を架橋する方法として、エポキシ化合物や非水溶性イソシアネート化合物などの架橋剤と親水性樹脂とを有機溶媒に溶解した後に加熱したり、ポリビニルアルコール樹脂を直接加熱する・電子線を照射する・加熱ホルマリン蒸気を当てるなどの方法が開示されている。しかしながら、種々の検討にもかかわらず、上記のような水膨潤層を有した被記録材のリサイクルはまだ実用化には至っていないのが現状である。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は上記事情に鑑みなされたものであり、トナー等の印字材料を除去することができ、リサイクル可能な新規かつ有用な被記録材を提供することを目的とする。

2

【0007】本発明はさらに上記のような被記録材を製造する方法を提供することを目的とする。

## 【0008】

【課題を解決するための手段】すなわち本発明は基材層、および水溶性の樹脂を親水性イソシアネート化合物で架橋させてなる水性膨潤性の表層を備えた被記録材からなる被記録材およびその製法に関する。

## 【0009】

【発明の実施の形態】図 1 に本発明の一実施形態である被記録材の模式的断面図を示す。1 は基材層、2 は表層であり、図 1 (a) では基材層 1 上に表層 2 が直接形成された形態を示しており、図 1 (b) では基材層 1 と表層 2 との間に中間層 4 が形成された形態を示している。なお、図 1 においては表層 2 の表面に印字材料 3 が印字されている構成を示してある。また、図 1 には基材層 1 の片面に表層 2 が形成された構成を示しているが、両面に表層 2 が形成された構成でもよい。

【0010】基材層 1 は耐水性（強度）があり、少なくとも表面が透明なプラスチックフィルムまたは無機微粒子が添加されて不透明化したプラスチックフィルムが好適に使用される。プラスチックフィルムの材質は特に問わないが耐熱性を考慮すると、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリイミド、ポリメチルメタクリレート等が好ましい。さらに汎用性、値段、耐熱性、耐久性等を考慮に入れると、ポリエステル、特にポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリエチレンナフタレート（PEN）等が望ましい。OHP として入手可能な各種シートを使用することも可能である。プラスチックフィルムだけではなく、金属箔、耐水性の改良された紙、さらに樹脂・紙・金属などの複合材料も用いることができる。要は印字材料の印字および除去を通して平面性を保つことができ、かつ耐水性と適度な機械的強度とを備えたものであればよい。

【0011】表層 2 は水膨潤性の樹脂からなる。水膨潤性とは水や水性溶媒に膨潤するが溶解しないことである。具体的には水溶性樹脂を主成分とし、この水溶性樹脂を親水性イソシアネート化合物で架橋することにより水等の水性溶媒を吸収し膨潤するが該溶媒に溶解しない特性を付与することができる。

【0012】水溶性樹脂としては、イソシアネート基と反応性に富む活性水素を有する官能基、例えば水酸基、アミノ基、チオール基、カルボキシル基、スルホン酸基等を有する樹脂、例えばポリビニルアルコール、ポリアクリル酸、ポリエチレングリコール、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ポリエチレンオキサライド等が使用できる。好ましいものはポリビニルアルコールであり、鹼化度 70 % 以上、好ましくは 85 % 以上であり、重合度が 300 ~ 3000、好ましくは 500 ~ 1700 であるものが多い。このような水溶性樹脂は水性溶媒 100 g に対し

3

て2~30g、好ましくは5~10g溶解させる。

【0013】親水性のイソシアネートとしては、一つの分子中に2以上のイソシアネート基を含むものを使用する。かかるイソシアネートとしては、水系接着剤の硬化剤として用いられているイソシアネート、例えば、エチレンオキサイド付加物やカルボキシル基などの、水に溶解もしくは乳化するような親水性基を有する脂肪族ポリイソシアネート等を挙げることができる。

【0014】上記親水性イソシアネートは水溶性樹脂に対して10~150重量%、好ましくは30~100重量%の割合で添加される。10重量%未満では本発明の効果が得られず、150重量%を超えると表層の強度等に問題が生じるおそれがある。

【0015】表層は、水溶性の樹脂溶液にあらかじめ親水性イソシアネート化合物、必要に応じてその他の添加剤を、水、水/有機溶剤混合物、もしくは有機溶剤等適当な水性溶媒に均一に溶解分散させた溶液を基材層上に湿式塗布し水溶性樹脂を架橋し、乾燥後の膜厚が0.5~20 $\mu\text{m}$ 、好ましくは2~10 $\mu\text{m}$ になるように形成する。親水性イソシアネート化合物を使用することによって、溶剤として水系溶媒、特に水を用いて表層を形成することができるようになり、表層形成が容易になる。また、樹脂および架橋剤の双方が水性のものであるため、均質な組成の表層を得やすい。

【0016】架橋は塗布後、60~180℃、好ましくは80~150℃で塗布液を加熱することにより行うことができる。

【0017】また、表層には筆記性を向上させるためにシリカ、酸化チタン、アルミナ、酸化亜鉛、炭酸カルシウム等の無機微粒子を添加しても良い。かかる無機微粒子を添加する場合、水溶性樹脂100重量部に対して10~100重量部添加する。

【0018】また表層には通紙性を上げるために必要に応じてカチオン性界面活性剤等の帯電防止処理を施しても良い。帯電防止剤は表層を形成する材料に添加してもよいし、表層を形成した後に、適当な溶媒に溶解・分散させたものを塗布するようにしてもよい。

【0019】図1(b)に示すように、基材層と表層との間に中間層を設けてもよい。該中間層に用いる材料は接着性の高い、例えば、アクリル樹脂、スチレン樹脂、ポリエステル樹脂、ポリカーボネート樹脂、酢酸ビニル樹脂、塩化ビニル樹脂、ポリアセタール樹脂、ポリウレタン樹脂等を使用する。

【0020】中間層を基材層1上にコートするには、上記樹脂を適当な溶媒、例えばテトラヒドロフラン、ジオキサン、酢酸エチル、アセトン、メチルエチルケトン(MEK)等に溶解させた溶液を塗布乾燥する溶剤塗布法により、また、樹脂に熔融させて塗布する熔融塗布法で行うことができ、膜厚が0.5 $\mu\text{m}$ から20 $\mu\text{m}$ 程度になるように中間接着層を形成する。厚さが0.5 $\mu\text{m}$ 未

4

満では塗布ムラが生じ易く、未コートの部分ができやすくなる。20 $\mu\text{m}$ を越えると、被記録材の強度、耐熱性等に問題が生じやすくなる。中間層にコロナ放電処理を施してもよい。

【0021】以上のようにして得られた被記録材は、表層の膨潤→ブラッシング等による物理的摺擦→乾燥過程を経る印字材料の除去方法に好適に使用できリサイクル可能となる。このような過程に被記録材を適用する場合、ブラッシング等による物理的摺擦力は非常に大きい。ため、表層自体の膨潤時の強度が弱ければ、ブラッシング等の摺擦力によって表層が損傷したり剥離しやすくなるが、本実施形態では表層は架橋剤により架橋されているため、本実施形態の被記録材表層の強度は向上しており耐ブラシ性が十分あり、ブラッシング等の摺擦により印字材料を除去しても表層の損傷や剥離がおこらない。

【0022】以下に表面にトナー等の印字材料が印字された被記録材から、印字材料を除去する方法について記載する。該方法は、表層を膨潤させることのできる溶媒に印字材料の印字された被記録材を供給し、膨潤した被記録材表面から物理的な力で該印字材料を掻き取る工程からなる。さらに詳しく図2を用いて説明する。

【0023】図2は印字材料の除去方法を説明するための工程系統図である。図2においては被記録材100はその両面に表層12が形成されている。該被記録材の表面にはトナー等の印字材料3が印字されている。印字材料は電子写真に使用されるトナーが好適に使用されるが、これら以外にもホットメルトインクを用いるインクジェット法、熱転写法、および印刷法などに用いられる印字材料や、その他の油性ペイント剤などの被記録材の表面に付着するタイプのものが使用できる。被記録材料は図中右側から左方に搬送される。

【0024】印字材料3が印字されている被記録材はまず、溶媒供給装置11から表層に表層膨潤溶媒が供給される。表層を膨潤させることのできる溶媒としては水性媒体、すなわち水、水と水溶性有機溶媒との混合溶媒、あるいは水性有機溶媒等種々用いることができる。また、界面活性剤等の所望の添加剤が添加されていてもよい。本実施形態においては水を用いて印字材料を除去できる点に大きな利点がある。以下の説明においては水を使用する場合を説明する。

【0025】水の供給は図2に示したようにシャワー装置11よりシャワーを表層に降りかけてもよいし、また図示していないが水に浸漬させてもよい。被記録材表層に水が浸透するために約15秒から150秒程度水に接触させることが好ましい。接触時間が長いほど十分に水を浸透させられるが、その分処理に時間がかかる。被記録材表層に水が浸透すると、表層は膨潤し(膨潤した表層が13として示されている)、印字材料3と表層の間の接着力が減少する。このとき、水温は15℃~45℃くらいが適当である。温度が高すぎると水の蒸発が多く

5

なり温度が低すぎると十分なグリーンング効果が得られない恐れがある。

【0026】水が十分被記録材の表層に浸透した後被記録材はさらに印字材料除去領域に搬送され、ブラシ14にかけられる。ブラシ14は回転しており、このブラシによって被記録材100上の印字材料3が除去される。本発明においてはブラシ以外にも表面を物理的あるいは機械的な力を付与し表面を摺擦あるいは掻き取る態様の手段、例えばブレード、布帛等を採用してもよい。図2においては、ブラシ14を液中に配置しているが、液外に配置してもかまわない。ブラシ14の毛の長さは5～20mm程度、太さは10～60μm程度とすることができる。材質は特に限定されないがナイロンなどが適当である。

【0027】通紙速度、すなわち被記録材がブラシ14を通過する速度は、処理時間とクリーニング性能とのバランスを勘案して決めればよく、例えば、0.5cm/秒～5cm/秒とすることができる。ブラシの回転速度は搬送速度の5倍以上、より好ましくは10倍以上とすることが望ましい。

【0028】印字材料3を除去した後、被記録材はシャワー領域に搬送され、被記録材表面にクリーニングシャワー15を施し、被記録材表面に残留している印字材料を洗い流す。シャワー15に使用する液体は水、表層を膨潤させるのに用いたのと同様の水性溶媒を用いることができる。表層を膨潤させるのに用いたのと同じ溶媒を用いてもよい。水を使用すること特に好ましい。

【0029】シャワー15をかけた後、被記録材はさらに乾燥領域に搬送され、乾燥器16により乾燥される。なお、乾燥方法は熱ローラのように接触タイプのものでよいし、遠赤外線ランプのように非接触タイプのものでかまわない。加熱温度は70～150℃程度が適当である。

【0030】図3は、上述したクリーニング方法が適用可能なクリーニング装置の一実施形態を示す図である。図3の装置は、ケーシング23内に被記録材を膨潤させるための液体30を貯溜するクリーニング槽22を備えている。このクリーニング槽22には、槽内の液中の印字材料を除去するためのフィルタを備えたポンプ20が接続され、これにこのポンプ20に管31を介して膨潤用シャワー11およびリンス用シャワー15が接続されている。

【0031】クリーニング槽22内の液体はポンプ20内のフィルタによって浄化された後、管31を通過してシャワー11、15に送られ、シャワー11においては被記録材の膨潤用液体として、そしてシャワー15においてはリンス用液体として使用される。

【0032】被記録材は給紙ローラ21により装置内に導入され、シャワー11により膨潤用液体を吹きかけられた後、ガイド26および搬送ローラ24を通過してク

6

リーニング槽22内の液体30に浸漬される。そして、所定時間静止した後、搬送ローラ24およびガイド28によってブラシ14の対向部に送られ、印字材料を除去される。

【0033】この後、被記録材は、ガイド29、搬送ローラ25、およびガイド27を通過し、シャワー15によりリンス液を吹きかけられ、最後に乾燥ローラ17によって乾燥され、装置外に排出される。

【0034】図4は、クリーニング装置の他の実施形態を示す図である。図4の装置においては、給紙ローラ21によって導入された被記録材を、搬送ローラ32、33およびガイド26により、直接クリーニング槽22に搬送して液体30に浸漬することにより、ブラッシングの前に被記録材表層に水を浸透させている。また、ブラシ14の対向部を通過した後、所定時間をかけて液体30中を通過させた後、乾燥ローラ17に到達させることによってリンス効果を得るようにしてある。なお、図3と同様の構成部分には同じ符号を付し、詳しい説明を省略した。

#### 【0035】実施例

##### 実施例1

基材層；基材層として厚さ100μmのOHPシート（花王社製）を使用した。

【0036】表層；水溶性樹脂としてポリビニルアルコールPVA-220（クラレ社製、鹸化度88%）12gを水188gに溶解し樹脂溶液を調製した。該樹脂溶液に、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル1gと架橋剤として親水性イソシアネート化合物であるSBUイソシアネート0772（住友バイエル社製）4gを添加して5分間攪拌した。

【0037】得られた架橋性樹脂溶液をバーコータで基材層の上に塗布し、120℃、2時間加熱し、厚さ3μmの表層を得た。

##### 【0038】実施例2

基材層；基材層として厚さ120μmのOHPシート（BG-65、Folex社製）を使用した。

【0039】表層；水溶性樹脂としてポリビニルアルコールCM-318（クラレ社製、鹸化度88%）12gを水188gに溶解し樹脂溶液を調製した。該樹脂溶液に、架橋剤としてSBUイソシアネート0772（住友バイエル社製）10gを添加して5分間攪拌した。

【0040】得られた架橋性樹脂溶液をバーコータで基材層の上に塗布し、140℃、30分間加熱し、厚さ5μmの表層を得た。

##### 【0041】実施例3

基材層；基材層として厚さ100μmのポリエチレンテレフタレート（PET）を使用した。

【0042】中間層；ポリビニルブチラル樹脂20gをメタノール180gに溶解した樹脂溶液を調製した。得られた溶液を、バーコータで基材層に塗布し、60

℃、5分間加熱し、厚さ3 $\mu$ mの中間接着層を得た。

【0043】表層；水溶性樹脂としてポリビニルアルコールPVA-205（クラレ社製、鹸化度88%）14gを水186gに溶解し樹脂溶液を調製した。該樹脂溶液に、架橋剤として親水性イソシアネート化合物であるアクアネート200（日本ポリウレタン社製）8gを添加して、さらにドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム1gを添加して、5分間攪拌した。

【0044】得られた架橋性樹脂溶液をバーコータで基材層の上に塗布し、140℃、15分間加熱し、厚さ8 $\mu$ mの表層を得た。

#### 【0045】実施例4

基材層；基材層として厚さ白色の100 $\mu$ mのポリエチレンテレフタレート（PET）（ルミラーE20、東レ社製）を使用した。

【0046】中間層；ポリカーボネート樹脂14gをテトラヒドロフラン（THF）186gに溶解し、さらにイソシアネート（Desmodur RFE；住友バイエル社製）4gを添加した樹脂溶液を調製した。得られた溶液を、バーコータで基材層に塗布し、80℃、3分間加熱し、厚さ2 $\mu$ mの中間層を得た。

【0047】表層；水溶性樹脂としてポリビニルアルコールCM-318（クラレ社製、鹸化度88%）16gを水184gに溶解し樹脂溶液を調製した。該樹脂溶液に、架橋剤としてSBUイソシアネート0772（住友バイエル社製）12gを添加し、さらにポリオキシエチレンヤシ油脂肪酸エタノールアミド0.5gを添加して5分間攪拌した。

【0048】得られた架橋性樹脂溶液をバーコータで基材層の上に塗布し、140℃、10分間加熱し、厚さ12 $\mu$ mの表層を得た。

#### 【0049】実施例5

基材層；基材層として厚さ100 $\mu$ mのOHPシート（BG-65、Folex社製）を使用した。

【0050】中間層；ポリカーボネート樹脂14gをテトラヒドロフラン186gに溶解した樹脂溶液にイソシアネート（Desmodur RFE、住友バイエル社製）を4g添加した。得られた溶液を、バーコータで基材層に塗布し、80℃、3分間加熱し、厚さ4 $\mu$ mの中間接着層を得た。

【0051】表層；水溶性樹脂としてポリビニルアルコールCM-318（クラレ社製、鹸化度88%）12gを水186gに溶解し樹脂溶液を調製した。該樹脂溶液に、モノオレイン酸ソルビタン1gと、架橋剤としてアクアネート200（日本ポリウレタン社製）12gを添加、また無機微粒子として酸化チタン粉末4gを添加して5分間攪拌した。

【0052】得られた架橋性樹脂溶液をバーコータで基材層の上に塗布し、140℃、30分間加熱し、厚さ7 $\mu$ mの表層を得た。

#### 【0053】比較例1

基材層；基材層として厚さ100 $\mu$ mの白色PET（東レ社製、ルミラー100、E20）を使用した。

表層；ポリビニルブチラル樹脂10gをメタノール90gに溶解した樹脂溶液を調製した。得られた溶液をバーコータで基材層に塗布し、60℃で10分間加熱して、厚さ3 $\mu$ mの中間層を形成した。

表層；水溶性樹脂としてポリビニルアルコールPVA-117（クラレ社製、鹸化度99%）20gを水180gに溶解し樹脂溶液を調製した。この樹脂溶液をバーコータで中間層の上に塗布し、140℃で2時間加熱することにより、厚さ10 $\mu$ mの表層を形成した。

#### 【0054】評価

実施例1～3および比較例1で得られた被記録材に市販の電子写真複写機（EP-4050；ミノルタ社製）を用いて画像形成した。また、実施例5で得られた被記録材には市販のレーザービームプリンタ（LP-1700；エプソン社製）を用いて画像形成した。さらに、実施例4で得られた被記録材には市販のデジタルフルカラー電子写真複写機（CF900；ミノルタ社製）を用いて画像形成した。

【0055】画像の形成された被記録材を図2の装置を用いて画像の除去（脱墨）を行い、初期脱墨性、上記複写から脱墨工程を10回繰り返したときの脱墨性を評価した。評価結果を表1にまとめる。ここで、95%以上の脱墨ができたものを「◎」、80～95%の脱墨ができたものを「○」、それ未満しか脱墨できなかった場合を「×」とした。

【0056】なお、図3の装置の運転条件は以下のとおりである。

- ・毛の長さ10mm、太さ30 $\mu$ mのナイロン製ブラシ
- ・毛を有する芯金径12mmのブラシローラを使用
- ・槽内の水温30℃
- ・通紙速度1cm/秒
- ・槽内の水への浸漬時間2分
- ・ブラシの回転速度/通紙速度=30
- ・熱ローラの温度110℃

#### 【0057】

【表1】

	初期	繰り返し
実施例1	◎	◎
実施例2	◎	◎
実施例3	◎	○
実施例4	◎	○
実施例5	○	○
比較例1	○	×

#### 【0058】

9

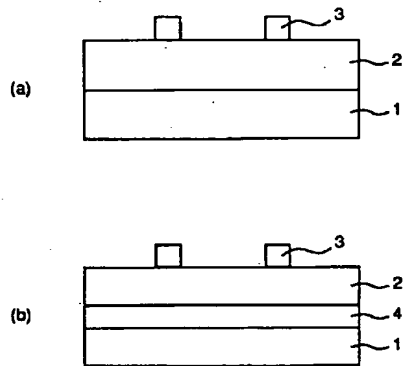
【発明の効果】本発明は印字材料を除去しリサイクル可能な新規な被記録材、およびその製法を提供した。

【図面の簡単な説明】

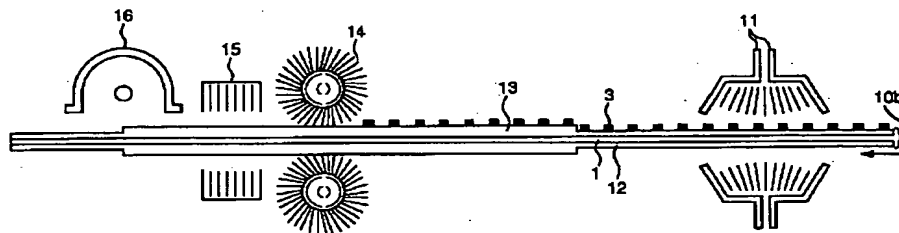
【図 1】 (a) および (b) とともに被記録材の模式的断面図。

【図 2】 印字材料の除去方法を説明するための工程系統図。

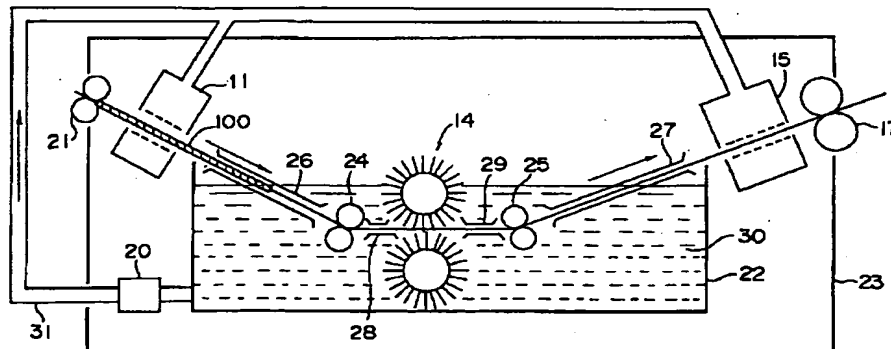
【図 1】



【図 2】



【図 3】



10

【図 3】 クリーニング装置の一例を示す図。

【図 4】 クリーニング装置の他の例を示す図。

【符号の説明】

1 : 基材層、2 : 表層、3 : 印字材料、11 : シャワー装置、12 : 表層、13 : 膨潤した表層、14 : ブラシ、15 : クリーニングシャワー、16 : 乾燥器、10 : 被記録材

【図4】

